

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-060915
(43)Date of publication of application : 01.03.1990

(51)Int.CI. C08G 8/04
G03F 7/023
H01L 21/027

(21)Application number : 63-214127 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 29.08.1988 (72)Inventor : OKUDA CHOZO
OKA HITOSHI
MIURA TAKAO

(54) REMOVAL OF OLIGO-NUCLEAR COMPONENT OF NOVOLAK RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To control the content of oligo-nuclear components in a novolak resin by adding a water-soluble alcohol and water to a soln. of the novolak resin in a specified solvent and transferring part of the oligo-nuclear components of the novolak to an ag. soln. layer.

CONSTITUTION: A resin soln. is obtd. by dissolving 1-50wt.% novolak resin obtd. by performing the condensation polymn. of 1mol of a phenol and 0.7-1mol of an aldehyde in the presence of 1 × 10-4-5 × 10-1mol of an acid catalyst based on 1mol of the phenol in a solvent in which the solubility of water at 20° C is 50 or lower (e.g., ethyl cellosolve acetate). 100 pts.wt. said resin soln. is mixed with 5-100 pts.wt. water-soluble alcohol (e.g., methanol) and, if necessary, 5-300 pts.wt. ion-exchanged water or distilled water contg. 0.01-10wt.% org. acid (e.g., oxalic acid) to extract oligo-nuclear components of the novolak resin to an ag. soln. layer, which is left to stand to separate a resin soln. layer therefrom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑭ 公開特許公報 (A) 平2-60915

⑤Int. Cl. 5

C 08 G 8/04
G 03 F 7/023
H 01 L 21/027

識別記号

NB J
5 1 1

府内整理番号

8215-4 J
7267-2 H

④公開 平成2年(1990)3月1日

7376-5F H 01 L 21/30 301 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑥発明の名称 ノボラック樹脂中の低核体の除去方法

⑦特願 昭63-214127

⑧出願 昭63(1988)8月29日

⑨発明者 奥田 長蔵 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑩発明者 岡 仁志 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑪発明者 三浦 孝夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑬代理人 弁理士 川北 武長

明細書

1. 発明の名称

ノボラック樹脂中の低核体の除去方法

2. 特許請求の範囲

(1) ノボラック樹脂を、20℃の水の溶解度が50以下である溶剤に溶解させ、次いでこの樹脂溶液に水溶性アルコールおよび水を加えて混合した後、樹脂溶液層と水溶液層とに分離して前記ノボラック樹脂に含まれる低核体の一部を水溶液層とともに除去することを特徴とするノボラック樹脂中の低核体の除去方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ノボラック樹脂中の低核体の除去方法に関する。

(従来の技術)

従来、集積回路の製作に使用されるポジ型レジストは、通常、ノボラック樹脂と1,2-キノンジアジド化合物とから構成されており、高解像度のレジストパターンが得られるために広く用いら

れている。

しかし、近年、集積回路の高集積度化がさらに強く要求されるようになり、これに伴ってポジ型レジストの解像度の向上が強く要望されている。

このような状況において、ポジ型レジストの解像度を向上させるための手段の一つとして、ポジ型レジストの原料となるノボラック樹脂のモノマーであるフェノール類とアルデヒド類の組成を最適化する方法が挙げられる。

しかし、フェノール類とアルデヒド類との重結合反応においては、ノボラック樹脂中の低核体の生成量の制御が困難であり、このようなノボラック樹脂をポジ型レジストの原料として使用すると解像度、現像性、耐熱性等のバランスおよび再現性に優れたポジ型レジストを得ることが困難であるという問題を有する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記の問題を解決し、ノボラック樹脂中に含まれる低核体の割合を制御することができ、解像度、現像性、耐熱性等のバランス

および再現性に優れたポジ型レジストを得ることができるものノボラック樹脂を得ることのできる方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のノボラック樹脂中の低核体の除去方法は、ノボラック樹脂を、20℃の水の溶解度が50以下である溶剤に溶解させ、次いでこの樹脂溶液に、水溶性アルコールおよび水を加えて混合した後、樹脂溶液層と水溶液層とに分離して前記ノボラック樹脂に含まれる低核体の一郎を水溶液層とともに除去することを特徴とする。

本発明に用いられるノボラック樹脂は、フェノール性水酸基をもつ芳香族化合物であるフェノール類とアルデヒド類とを、好ましくはフェノール類1モルにアルデヒド類を0.7～1モルの割合で用い、酸触媒下で縮合重合させて得られる樹脂である。

この際使用されるフェノール類としては、例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エ

セトアルデヒド等が挙げられ、これらのアルデヒド類は、1種単独でまたは2種以上混合して使用される。

酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、過酸、シウ酸、酢酸等の有機酸が使用される。

この酸触媒は、通常、フェノール類1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル用いられる。

これらのノボラック樹脂の詳細は、特開昭55-123614号公報、同57-101834号公報、同57-17112号公報、米国特許第4404357号明細書等に記載されている。

本発明に用いられるノボラック樹脂を溶解する溶剤は、20℃の水の溶解度が50以下の溶剤である。なお、前記溶解度が50以下とは、用いられる溶剤100ccに20℃の水が50g以下に溶解することを意味する。溶解度が50を超えると、ノボラック樹脂溶液層と水溶液層との分離が困難になる。前記溶剤としては、水溶液層と分離され

チルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、3,6-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビロガロール、フロログルシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールS、没食子酸、没食子酸エステル、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。これらのフェノール類は、生成するノボラック樹脂のアルカリ溶解性を考慮しつつ1種単独でまたは2種以上混合して使用される。

またアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、ア

た樹脂溶液層を樹脂溶液層中の水溶性アルコールおよび水を除去してそのままポジ型レジストの原料として用いる際のレジスト溶液の塗布性および1,2-キノンジアジド化合物の溶解性の点から、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。

該溶剤に溶解するノボラック樹脂の濃度は、10～50重量%が好ましく、より好ましくは10～40重量%である。ノボラック樹脂の濃度が10重量%未満であると製造効率が悪くなり、また50重量%を超えると溶液粘度が高くなり、沈澱物が生じ易くなるとともに後工程における水溶液層との分離性が悪くなる場合がある。

本発明に用いられる水溶性アルコールは、ノボラック樹脂に含まれる低核体を水溶液層中に溶解させ、樹脂溶液層との分離性をよくするために用いられる。また水溶性アルコールの使用量によってノボラック樹脂に含まれる低核体を任意の割合で除去することができる。該水溶性アルコールの

使用量は、ノボラック樹脂溶液100重量部に対して5~100重量部用いるのが好ましく、より好ましくは10~80重量部である。使用量が5重量部未満では低核体の除去が十分に行えず、また100重量部を超えると低核体の除去効果が大きくなりすぎ、ポジ型レジストに用いた場合に感度が低下することがある。水溶性アルコールとしては、分離後の除去が容易である低沸点のものであればよく、メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール等が好ましく用いられる。

本発明に用いられる水としては、イオン交換水または蒸留水が好ましく用いられる。またノボラック樹脂として金属含有量の高いノボラック樹脂を用いる場合には、有機酸を含む水を用いることによってノボラック樹脂中の低核体の除去と同時にノボラック樹脂中の金属をも除去できるので好ましい。また前記有機酸の分子量に対するカルボキシル基の割合が低い酢酸、プロピオン酸、酪酸などは、樹脂溶液層に溶けやすいため、この溶液をレジスト溶液としてそのまま使用した場合、シ

リコンウェーハへの塗布性、アルカリ性水溶液からなる現像液に対する膜減り速度等に悪影響を与えることがある。前記有機酸としては、シュウ酸が好ましく用いられる。有機酸を含む水を用いる場合の有機酸の濃度としては、通常、0.01~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である。また水の使用量は、ノボラック樹脂溶液100重量部に対して5~300重量部が好ましく、より好ましくは20~200重量部である。使用量が5重量部未満では低核体の分離が困難となり、また300重量部を超えると水溶液層中の水溶性アルコールの濃度が低くなりすぎるために水溶液層に低核体が溶けにくくなり、該低核体の除去が困難となる場合がある。

本発明において、ノボラック樹脂に含まれる低核体の除去は、20℃の水の溶解度が50以下である溶剤にノボラック樹脂を溶解させ、次いで該樹脂溶液に水溶性アルコールと水を加えて混合し、ノボラック樹脂中の低核体を水溶液層に抽出し、樹脂溶液層と水溶液層とを、例えば静置分離、遠

心分離などによって分離することによって行われる。なお、分離された樹脂溶液中の樹脂含有率は、通常、10~50重量%となるように溶剤等の使用量を調整する。

また分離された樹脂溶液層には水溶性アルコールおよび水が含まれており、そのままレジスト溶液として用いるとウェーハへの塗布性、レジストの膜厚および保存安定性に悪影響を及ぼすため、常圧下または減圧下で樹脂溶液を加熱し、水溶性アルコールおよび水を留去することが好ましい。また樹脂溶液中に水溶性アルコール、水および有機酸を含む場合には、樹脂溶液層から水溶性アルコールおよび水を留去した後、水洗して有機酸を除いて水を留去するか、または水洗して有機酸を除いた後、水溶性アルコールおよび水を留去することが好ましい。

本発明の方法で低核体が除去された得られるノボラック樹脂に1,2-キノンジアジド化合物を配合してポジ型レジストとして用いる場合のノボラック樹脂の低核体の除去率は、5~50重量%、

特に5~40重量%であることが好ましい。低核体の除去率が5重量%未満ではレジストの耐熱性が向上せず、また50重量%を超えるとアルカリ性水溶液に対する溶解度が低下し、現像性および感度が悪くなることがある。

前記ポジ型レジストに用いられる1,2-キノンジアジド化合物の配合量は、ノボラック樹脂100重量部に対して5~100重量部が好ましく、より好ましくは10~50重量部である。配合量が少なすぎると、1,2-キノンジアジド化合物が放射線を吸収して生成するカルボン酸量が少ないため、樹脂組成物をポジ型レジストとして使用する際のバケーニングが困難となり、また配合量が多すぎると、短時間の放射線照射では加えた1,2-キノンジアジド化合物のすべてを分解することができず、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となることがある。

前記1,2-キノンジアジド化合物としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド

-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。具体的にはp-クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、フロログリシノール等の(ボリ)ヒドロキシベンゼンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；2, 4-ジヒドロキシフェニル-*n*-ヘキシルケトン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル-*n*-ヘキシルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒ

ドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ボリ)ヒドロキシフェニルアルキルケトンまたは(ボリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス(ボリ)ヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ラウ

リル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸ラウリル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等の(ボリ)ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルまたは(ボリ)ヒドロキシ安息香酸アリールエステルの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ボリ)ヒドロキシベンゾイル)アルカンまたはビス(ボリ)ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンの1, 2-ベンゾキノン

ジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；エチレングリコールージ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコールージ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコールージ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等の(ボリ)エチレングリコールージ(ボリ)ヒドロキシベンゾエート)の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。これらの化合物の他に、J. Kosar著“Light-Sensitive Systems”339~352(1965)、John Wiley & Sons社(New York)やW. S. De Pores著“Photoresist”50, (1975)、McGraw-Hill, Inc., (N

New York)に掲載されている1, 2-キノンジアジド化合物を用いることができる。

前記1, 2-キノンジアジド化合物のうち、特に2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル-2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-

ノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸基の数(縮合比)の平均が1.5~3のトリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルおよび縮合比の平均が2~4のテト

ラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが好ましい。これらの1, 2-キノンジアジド化合物は単独ではなく2種以上混合して使用される。

前記ポジ型ホトレジストには、感度を向上させるために、増感剤を配合することもできる。この増感剤としては、例えば2H-ピリド[3, 2-b]-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ピリド[3, 2-b](1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒグントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤のは配合量、1, 2-キノンジアジド化合物100重量部に対して、通常、100重量部以下である。

また前記ポジ型ホトレジストには、塗布性、例えばストリエーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために界面活性剤を配合することもできる。この界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポ

リオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールフェニルジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成社製)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ社製)、フロードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業社製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業

社製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、ポジ型レジストの固形分当たり、通常、2重量%以下である。

また前記ポジ型ホトレジストには、放射線照射部の潜像を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするための染料や顔料を、また接着性を改良するための接着助剤を配合することもできる。

さらに前記ポジ型ホトレジストには、必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

前記ポジ型ホトレジストは、前記ノボラック樹脂、1, 2-キノンジアジド化合物および各種配合剤の所定量を、例えば固形分濃度が20~40重量%となるように溶剤に溶解させて孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することにより調整され、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等によりシリコンウェーハ等の基板に塗布される。

この際に用いられる溶剤としては、前述したノボラック樹脂を溶解する際に使用する溶剤の他、

例えばメチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の溶剤を用いることができる。これらの溶剤は2種類以上混合して使用することもできる。

前記樹脂組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等の第2級アミジ類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩またはビロール、ビペリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-

5-ノナン等の環状アミン類を溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。

また前記現像液には、水溶性有機溶媒、例えば前記水溶性アルコールや界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

前記現像液で現像した後は、水でリーンスし、乾燥する。

[実施例]

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1

m-クレゾール、3, 5-ジメチルフェノール(仕込みモル比はm-クレゾール: 3, 5-ジメチルフェノール=50: 50)およびホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂400g(以下、「ノボラック樹脂a」と称する)を、エチルセロソルブアセテート1600gに溶解して樹脂溶液を調整した。

このようにして得られた樹脂溶液600gにイ

オン交換水900gおよびメタノール240gを加えて搅拌した後、静置して樹脂溶液層と水溶液層に分離した。沈殿物は全く生成していなかった。

さらに得られた樹脂溶液層中のメタノールおよび水を減圧下で留去し、エチルセロソルブアセテートを加え、ノボラック樹脂含有率3.5重量%、水含有率0.05重量%のノボラック樹脂溶液Aを得た。なお、得られた樹脂溶液層の低核体の除去率は1.0重量%であった。低核体の除去率は次のようにして求めた。

$$\text{低核体の除去率} = \frac{\text{分離後の水溶液層中の除去された樹脂の重量}}{\text{仕込み樹脂の重量}} \times 100(\%)$$

またノボラック樹脂の低核体を除去する前後のポリスチレン換算分子量分布(b/a)を東洋ソーダ社製GPCカラム(G2000H, 2本、G3000H, G4000H)を用い、流量1.5ml/min、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で単分散ポリスチレンを標準としてゲルバミエーションクロマトグラ

フ(GPC)法により求め、ポリスチレン換算分子量が2500~6000および150~900の範囲にあるピークの最大の高さの値をそれぞれaおよびbとし、b/aを算出した。その結果を第1表に示す。

実施例2

m-クレゾール、p-クレゾール(仕込みモル比はm-クレゾール:p-クレゾール=60:40)およびホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂500gを、エチルセロソルブアセテート2000gに溶解して樹脂溶液を調製した。

このようにして得られた樹脂溶液500gにイオン交換水750gおよびメタノール200gを加えて攪拌した後、静置して実施例1と同様に分離を行ったが、沈澱物は全く生成していなかった。さらに実施例1と同様に得られた樹脂溶液中の水およびメタノールを除去してエチルセロソルブアセテートを加え、ノボラック樹脂含有率3.5重量%、水含有率0.05重量%のノボラック樹脂溶液Bを得た。なお、得られた樹脂溶液層の低核体の

除去率は20重量%であった。

またノボラック樹脂の低核体を除去する前後のポリスチレン換算分子量を実施例1と同様にして求め、b/aを算出した。その結果を第1表に示す。

実施例3

m-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノール(仕込み比はm-クレゾール:2,3,5-トリメチルフェノール=55:45)およびホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂300gを、エチルセロソルブアセテート450gに溶解して樹脂溶液を調製した。

このようにして得られた樹脂溶液500gにイオン交換水500gおよびメタノール230gを加えて攪拌した後、静置して実施例1と同様にして分離を行ったが、沈澱物は全く生成していなかった。さらに実施例1と同様に得られた樹脂溶液中の水およびアルコールを除去してエチルセロソルブアセテートを加え、ノボラック樹脂含有率4.0重量%、水含有率0.03重量%のノボラック樹

脂溶液Cを得た。なお、得られた樹脂溶液層の低核体の除去率は22重量%であった。

またノボラック樹脂の低核体を除去する前後のポリスチレン換算分子量を実施例1と同様にして求め、b/aを算出した。その結果を第1表に示す。

実施例4

m-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノール、p-クレゾール(仕込みモル比はm-クレゾール:トリメチルフェノール:p-クレゾール=46:31:23)およびホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂500gを、エチルセロソルブアセテート2000gに溶解して樹脂溶液を調製した。

このようにして得られた樹脂溶液500gにイオン交換水750gおよびメタノール200gを加えて攪拌した後、静置して実施例1と同様にして分離を行ったが、沈澱物は全く生成していなかった。さらに実施例1と同様に得られた樹脂溶液中の水およびアルコールを除去してエチルセロソ

ルブアセテートを加え、ノボラック樹脂含有率4.0重量%、水含有率0.05重量%のノボラック樹脂溶液Dを得た。なお、得られた樹脂溶液層の低核体の除去率は11重量%であった。

またノボラック樹脂の低核体を除去する前後のポリスチレン換算分子量を実施例1と同様にして求め、b/aを算出した。その結果を第1表に示す。

実施例5

m-クレゾール、3,5-ジメチルフェノール(仕込みモル比はm-クレゾール:3,5-ジメチルフェノール=65:35)およびホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂400gを、エチルセロソルブアセテート1600gに溶解して樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液の鉄含有率をバーキンエルマー社製ゼーマン5100型を用いて測定したところ0.217ppmであった。

このようにして得られた樹脂溶液500g、1重量%シュウ酸水溶液75.0gおよびメタノール200gを加えて攪拌した後、静置して実施例1

と同様にして分離を行ったが、沈殿物は全く生成していなかった。

さらに得られた樹脂溶液中のメタノールおよび水を減圧下でエチルセロソルブアセテートを加えながら留去した。その後水洗を行い、エチルセロソルブアセテートを加えて樹脂含有率3.5重量%のノボラック樹脂溶液Eを得た。該溶液の鉄含有率は0.0025 ppm、シェウ酸含有率は9 ppmであった。なお、得られた樹脂溶液層の低核体の除去率は10重量%であった。

またノボラック樹脂の低核体を除去する前後のポリスチレン換算分子量を実施例1と同様にして求め、 b/a を算出した。その結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1において、メタノールを使用しない以外は実施例1と同様にしてノボラック樹脂溶液を得たが、ノボラック樹脂に含まれる低核体は全く除去されていなかった。

比較例2

たホットプレート上で2分間プレベークした。

次いでニコン社製のNSR1505G4D型縮小投影露光機にて露光量を変化させて露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシの2.4重量%水溶液を現像液として用いて25°Cで60秒間現像し、水でリーンスして乾燥した。得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、現像性および解像度を評価した。またオープン中にレジストパターンを形成したウェーハを入れてパターンが崩れ始めた時の温度を調べ、耐熱性を評価した。その評価結果を第1表に示した。

<試験例2～5>

試験例1において、実施例1のノボラック樹脂溶液Aの代りにそれぞれ実施例2～5で得られたノボラック樹脂溶液B、C、D、Eを用い、また第1表に示す1,2-キノンジアジド化合物およびエチルセロソルブアセテートを用いた以外は試験例1と同様にしてレジストパターンを得、同様の評価を行った。その評価結果を第1表に示した。

<試験例6>

実施例1において、水を使用しない以外は実施例1と同様にして樹脂溶液層の分離を試みたが分離をすることができなかった。

比較例3

実施例1において、水およびアルコールを加える前の樹脂溶液調製時のエチルセロソルブアセテートの代りにメタノールを用いた以外は実施例1と同様にして樹脂溶液層を分離して樹脂溶液を得た。この溶液に水を加えたところ沈殿物が生じた。また該沈殿物の中には水溶液が混入しており完全な分離が困難であった。

<試験例1>

実施例1で得られたノボラック樹脂溶液Aに、第1表に示す種類および添加量の1,2-キノンジアジド化合物を加え、さらに第1表に示す量になるようにエチルセロソルブアセテートを加えて溶解し、孔径0.2 μmのメンプランフィルターで通過した。

得られたポジ型レジストを常法でシリコンウェーハ上にスピナナーで回転塗布し、90°Cに保つ

試験例1において、ノボラック樹脂溶液Aの代わりに、ノボラック樹脂aを用い、また第1表に示す1,2-キノンジアジド化合物およびエチルセロソルブアセテートを用いた以外は試験例1と同様にしてレジストパターンを得、同様の評価を行った。その評価結果を第1表に示した。

以下余白

第1表

試験番号	ノボラック樹脂または ノボラック樹脂と セロソルブアセテートの 混合物	ノボラック出脂 量のb/a	ノボラック樹脂 中の1,2-キノンジ アゾ化合物 の量	全量のエチル セロソルブア セテート量	融点(℃)		解像度 (μm)
					極性	現像性	
試験例1	A	0.80	0.70	1/30	300	良好	16.5
試験例2	B	0.78	0.65	1/23	285	良好	16.0
試験例3	C	0.70	0.55	1/30	295	良好	16.5
試験例4	D	0.52	0.45	1/30	305	良好	16.0
試験例5	E	0.64	0.56	1/20.5	300	良好	16.0
試験例6	a	-	-	1/30	300	不良	14.5
							0.8

1) 1:2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンジフュノン-1,2-ナフトキノンジアゾ-5-スルホン酸エステル
(組合モル比平均2.5)
1:2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンジフュノン-1,2-ナフトキノンジアゾ-5-スルホン酸エステル
(組合モル比平均3.5)

2) ノボラック出脂100重量部に対する1,2-キノンジアゾ化合物の添加量(重量部)

3) ノボラック出脂100重量部に対するエチルセロソルブアセテートの合計(重量部)

〔発明の効果〕

本発明のノボラック樹脂中の低核体の除去方法によれば、再現性よくノボラック樹脂に含まれる低核体の微細な制御ができるため、解像度、現像性、耐熱性等のバランスに優れ、また紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、r線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線に乾燥するポジ型レジストの原料として好適なノボラック樹脂を得ることができる。

代理人 弁理士 川北武長